

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-073615

(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(51)Int.Cl.

D01F 9/127  
C01B 31/04  
C08J 5/00  
C08J 5/04

(21)Application number : 05-160954

(71)Applicant : NIKKISO CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.1993

(72)Inventor : HARADA MINORU  
NIYAMA MASANORI

(30)Priority

Priority number : 04178687 Priority date : 06.07.1992 Priority country : JP

(54) GRAPHITIZED VAPOR-GROWN CARBON FIBER, ITS PRODUCTION, FORM AND COMPOSITE THEREFROM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject carbon fibers capable of producing composite materials with high packing density or forms consisting virtually of the fibers alone.

CONSTITUTION: The objective carbon fibers has the following characteristics: single fiber diameter:  $\leq 5\mu\text{m}$ , single fiber length:  $\leq 90\mu\text{m}$ , mean aspect ratio for single fiber: 1-18, and spin density determined by electron spin resonance absorption technique:  $\leq 8 \times 10^{18}$  spins/g. The carbon fibers of this invention can be obtained by graphitizing vapor-grown carbon fibers at  $\geq 2000^\circ\text{C}$  followed by rupturing the resultant graphitized carbon fibers through application of high impact power thereto.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.09.1997

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2804217

[Date of registration] 17.07.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 09-17186

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 09.10.1997

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 7 3 6 1 5

(43) 公開日 平成6年(1994)3月15日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F	9/127	7199-3 B		
C 0 1 B	31/04	1 0 1		
C 0 8 J	5/00	7016-4 F		
	5/04	7310-4 F		

審査請求 有 請求項の数 4

(全 1 1 頁)

(21) 出願番号 特願平5-160954

(22) 出願日 平成5年(1993)6月30日

(31) 優先権主張番号 特願平4-178687

(32) 優先日 平4(1992)7月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000226242

日機装株式会社

東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号

(72) 発明者 原田 稔

静岡県榛原郡榛原町静谷498-1 日機装株式会社静岡製作所内

(72) 発明者 新山 正徳

静岡県榛原郡榛原町静谷498-1 日機装株式会社静岡製作所内

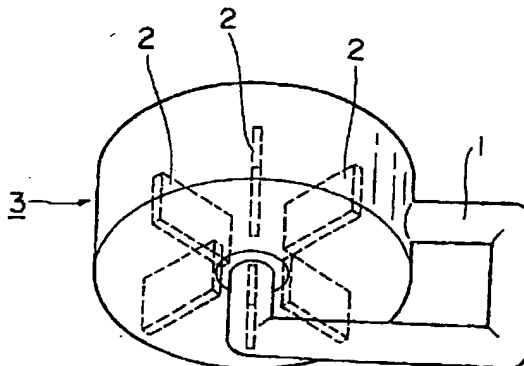
(74) 代理人 弁理士 福村 直樹

(54) 【発明の名称】 黒鉛化気相成長炭素繊維、黒鉛化気相成長炭素繊維の製造方法、成形体及び複合体

(57) 【要約】

【目的】 この発明の目的は充填密度が高い複合材料または実質的に黒鉛化気相成長炭素繊維単独から成る成形体を成形することができる黒鉛化気相成長炭素繊維およびその製造方法を提供することにある。

【構成】 この発明の黒鉛化気相成長炭素繊維は、直径が $5\mu\text{m}$ 以下であり、長さが $90\mu\text{m}$ 以下であり、平均アスペクト比が $1\sim 18$ であり、電子スピン共鳴吸収法により測定したスピン密度が $8\times 10^{18}\text{spins/g}$ 以下である。また、このような特性を有する黒鉛化気相成長炭素繊維は気相成長炭素繊維を $2000^{\circ}\text{C}$ 以上で加熱する黒鉛化処理をした後に、この黒鉛化気相成長炭素繊維を高衝撃力で破断することにより製造することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均直径が $5\mu\text{m}$ 以下であり、平均長さが $90\mu\text{m}$ 以下であり、平均アスペクト比が $1\sim 18$ であり、端面が破断面であり、電子スピン共鳴吸収法により測定したスピン密度が $8\times 10^{18}\text{spins/g}$ 以下であることを特徴とする黒鉛化気相成長炭素繊維。

【請求項2】 実質的に破断されていない気相成長炭素繊維を2,000℃以上に加熱して黒鉛化処理をした後に、得られた黒鉛化処理気相成長炭素繊維を、電子スピン共鳴吸収法により測定したスピン密度が $8\times 10^{18}\text{spins/g}$ 以下になるまで、高衝撃力で破断することを特徴とする前記請求項1に記載の黒鉛化気相成長炭素繊維の製造方法。

【請求項3】 実質的に前記請求項1に記載の黒鉛化気相成長炭素繊維のみからなることを特徴とする成形体。

【請求項4】 前記請求項1に記載の黒鉛化気相成長炭素繊維とマトリックスとを含有することを特徴とする複合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は黒鉛化気相成長炭素繊維、その製造方法、成形体および複合体に関し、更に詳しくは、複合材料や複合成形体などの複合体あるいはそのみで形成される成形体に好適な黒鉛化気相成長炭素繊維、その製造方法、実質的に黒鉛化気相成長炭素繊維のみからなる成形体および黒鉛化気相成長炭素繊維とマトリックスとからなる複合体に関する。

## 【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】気相成長炭素繊維は、超微粒子状の鉄やニッケルなどの金属を触媒として炭素化合物を $800\sim 1,300^\circ\text{C}$ に加熱することによりこれを熱分解して製造することができる。この気相成長炭素繊維は熱処理することにより容易に黒鉛構造に転化する特徴を有している。例えば2,800℃以上で加熱処理した黒鉛化気相成長炭素繊維は、結晶欠陥の少ない黒鉛網面が繊維軸に平行して発達している。それ故にこの黒鉛化気相成長炭素繊維は、高強度かつ高弾性であり、しかも高い熱伝導性や電気導電性を有している。

【0003】したがって、この黒鉛化気相成長炭素繊維を利用して、優れた複合材料が得られるものと期待される。その期待の下にこの発明者らは、充填密度が高い、また、実質的に黒鉛化気相成長炭素繊維単独から成る成形体を検討してきた。

【0004】しかしながら、この発明者らの検討の結果、充填密度が高い、また、実質的に黒鉛化気相成長炭素繊維単独から成る成形体を形成することは困難であった。その理由は、以下のようであるとこの発明者らは推定している。

【0005】すなわち、黒鉛化気相成長炭素繊維を他の

材料と混合して複合材料とする場合、分散が不均一になることを防止するため、適当な長さ例えばアスペクト比が100以下になるように気相成長炭素繊維をボールミルなどの手段により長さを調整した後に、そのような気相成長炭素繊維を黒鉛化処理し、得られた黒鉛化気相成長炭素繊維を使用していた。しかしながら、この黒鉛化気相成長炭素繊維は、結晶欠陥が少ないので他の材料との濡れ性が悪く、また、弾性率が高い。したがって充填密度を高く、また、実質的に黒鉛化気相成長炭素繊維単独で成形体を形成しようとしたとき、その形状を維持することができなかった。また、維持することができたとしても非常に脆いものであった。

【0006】一方、近年、炭素を電極活物質として用いたリチウムイオン二次電池が検討されている。

【0007】リチウム二次電池はその高エネルギー密度故に注目されているが、電極に反応性の高い金属リチウムを使用するので、シール不良があると非常に危険であるとか、リチウム電極の表面にリチウムの針状結晶いわゆるデンドライトが生成して両電極間の短絡を起こすとかの問題点がある。そこで、リチウム二次電池の有する高エネルギー密度の特徴を若干犠牲にするとともに、前記問題点のない、リチウムイオンと層間化合物を形成する炭素を電極に使用したリチウムイオン二次電池に関心が移行している。

【0008】炭素-リチウムイオン層間化合物の内、リチウムイオンを最も多量に包含するものは、第1ステージ化合物であり、その炭素原子とリチウム原子との数の比は6対1であり、充電および放電においてすべての炭素が第1ステージの層間化合物を形成し、かつそのすべてのリチウムが出入りするとすると放電可能な電量は計算上最大 $372\text{mA}\cdot\text{Hr.}/\text{g}$ （gで示される重量は炭素の重量である。）であるが、この理論放電量を達成するべく、多くの努力が払われているものの、いまだ十分に高放電量の第1ステージ化合物が得られていない。

【0009】この発明は前述したようなこの発明者らの推定および研究の結果完成したものである。

【0010】すなわち、この発明の目的は、実質的に黒鉛化気相成長炭素繊維単独からなる複合材料もしくは複合成形体などの複合体を形成することができる黒鉛化気相成長炭素繊維およびその製造方法、並びにそのような黒鉛化気相成長炭素繊維を用いたところの充填密度の高い成形体および複合体を提供することにある。

## 【0011】

【前記課題を解決するための手段】前記課題を解決するための請求項1に記載の発明は、平均直径が $5\mu\text{m}$ 以下であり、平均長さが $90\mu\text{m}$ 以下であり、平均アスペクト比が $1\sim 18$ であり、端面が破断面であり、電子スピン共鳴吸収法により測定したスピン密度が $8\times 10^{18}\text{spins/g}$ 以下であることを特徴とする黒鉛化気相成長炭素

繊維であり、請求項2に記載の発明は、実質的に破断されていない気相成長炭素繊維を、2,000℃以上に加熱して黒鉛化処理をした後に、得られた黒鉛化処理気相成長炭素繊維を、電子スピン共鳴吸収法により測定したスピン密度が $8 \times 10^{18}$  spins/g 以下になるまで、高衝撃力で破断することを特徴とする前記請求項1に記載の黒鉛化気相成長炭素繊維の製造方法であり、請求項3に記載の発明は、実質的に前記請求項1に記載の黒鉛化気相成長炭素繊維のみからなることを特徴とする成形体であり、請求項4に記載の発明は、前記請求項1に記載の黒鉛化気相成長炭素繊維とマトリックスとを含有することを特徴とする複合体である。

【0012】以下にこの発明について詳述する。

【0013】—黒鉛化気相成長炭素繊維—

この発明の黒鉛化気相成長炭素繊維は、その平均直径が $5 \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、その平均長さが $90 \mu\text{m}$ 以下であり、平均アスペクト比が $1 \sim 18$ であり、好ましくは $2 \sim 16$ 、さらに好ましくは $5 \sim 15$ である。

【0014】この黒鉛化気相成長炭素繊維の平均アスペクト比が $18$ を越えると良好な複合成形体を得ることができなくなる。

【0015】この発明の黒鉛化気相成長炭素繊維は、少なくともその片端面が破断面である。もちろん、黒鉛化気相成長炭素繊維の両端面が破断面であっても良く、これらの破断面は黒鉛化処理後に生じた破断面であることが必要である。黒鉛化気相成長炭素繊維のこの破断面は、成形時に複合した結着材やマトリックスとの結合機能を果たすと解釈される。

【0016】複合材料や複合成形体などの複合体を考慮すると、マトリックスと繊維との結合は、繊維の長さが長い場合、繊維の長さ方向の側面とマトリックスとの結合が支配的となる。しかしながら、黒鉛化気相成長炭素繊維の長さ方向の側面には結晶欠陥がほとんどないためマトリックスとの結合が非常に弱いものとなる。

【0017】一方繊維の長さが短い場合、その端面の結合効果は大きなものとなる。

【0018】この発明の黒鉛化気相成長炭素繊維は、その端面が破断面であることに加えて、電子スピン共鳴吸収法により測定したスピン密度が $8 \times 10^{18}$  spins/g 以下、好ましくは $7 \times 10^{18}$  spins/g 以下である。

【0019】黒鉛化気相成長炭素繊維のスピン密度が前記範囲にあると、それから得られる被膜や成形品の形状保持性が良く、リチウムイオンとの層間化合物形成能を利用した電池の電極として放電容量の高い材料になる。

【0020】この発明の黒鉛化気相成長炭素繊維は、高度に発達した黒鉛構造を有し、縮合環状の黒鉛網面の発達度合いの点から、黒鉛網面間距離 ( $d_{002}$ ) は通常  $3.45 \text{ \AA}$  以下、好ましくは  $3.35 \sim 3.42 \text{ \AA}$ 、更

に好ましくは  $3.35 \sim 3.37 \text{ \AA}$  であり、また縮合環状の黒鉛網面が重なった厚さすなわち黒鉛結晶子の厚さ ( $L_c$ ) は通常  $30 \text{ \AA}$  以上、好ましくは  $300 \text{ \AA}$  以上、更に好ましくは  $1,000 \text{ \AA}$  以上である。

【0021】この発明の黒鉛化気相成長炭素繊維は、プラスチック、ゴム、金属、セラミックス、塗料、接着剤などに高い充填密度で複合した複合材料やわずかな結着材を使用した、実質的に黒鉛化気相成長炭素繊維単独より成る複合成形体などの複合体の製造に好適である。これらの複合材料もしくは複合成形体は、高導電材料、熱伝導度の優れた材料、触媒の担体などとして使用することができる。

【0022】—黒鉛化気相成長炭素繊維の製造方法—  
この発明の黒鉛化気相成長炭素繊維すなわち複合材料に好適な複合材料用黒鉛化気相成長炭素繊維は、この発明の方法により製造することができる。

【0023】すなわち、黒鉛化気相成長炭素繊維は、気相成長炭素繊維をたとえば  $2,000^\circ\text{C}$  以上で加熱する黒鉛化処理をした後に、この黒鉛化処理気相成長炭素繊維を高衝撃力で破断することによって製造することができる。

【0024】気相成長炭素繊維は、気相成長法により製造することができる。

【0025】気相成長法により気相成長炭素繊維を製造する方法としては、いわゆる基板成長法と流動気相法とがある。基板成長法は、基板に触媒金属例えば遷移金属もしくは遷移金属化合物を担持させ、高温で加熱しながら、その基板上に炭素源ガスである炭化水素ガスを流通させることにより、基板表面に炭素繊維を生成させる方法であり、流動気相法は、基板を使用せず、触媒金属になり得る金属化合物と炭素源である炭素化合物とを気化して高温の反応管中に流通させることにより、空間中に炭素繊維を生成させる方法である。

【0026】具体的には、特開昭52-107320号、特開昭57-117622号、特開昭58-156512号、特開昭58-180615号、特開昭60-185818号、特開昭60-224815号、特開昭60-231821号、特開昭61-132630号、特開昭61-132600号、特開昭61-132663号、特開昭61-225319号、特開昭61-225322号、特開昭61-225325号、特開昭61-225327号、特開昭61-225328号、特開昭61-2275425号、特開昭61-282427号の各公報に記載の方法により製造される気相成長炭素繊維をこの発明の方法における原料として使用することができる。

【0027】この発明の方法に用いられる気相成長炭素繊維は、 $2,000^\circ\text{C}$  以上で加熱処理することにより黒鉛化され、黒鉛化処理気相成長炭素繊維が得られる。

【0028】加熱処理の雰囲気としては不活性ガス雰囲気

気が通常採用される。加熱処理時間は通常5分以上である。この加熱処理によって得られる黒鉛化処理気相成長炭素繊維は、高度に発達した黒鉛構造を有し、縮合環状の黒鉛網面の発達度合いの点から、黒鉛網面間距離( $d_{002}$ )は通常3.45~3.35Å以下、好ましくは3.42~3.35Å、更に好ましくは3.37~3.35Åであり、また縮合環状の黒鉛網面が重なった厚さすなわち黒鉛結晶子の厚さ(L)は通常30Å以上であり、好ましくは300Å以上、更に好ましくは1,000Å以上である。

【0029】この発明の方法では、この黒鉛化処理気相成長炭素繊維に高衝撃力を付加してこれを破断する。

【0030】ところで、一般に黒鉛化気相成長炭素繊維から成形体や複合体を製造する場合には、得られる気相成長炭素繊維そのままの長さでは他の成分との混合が困難であるから、その気相成長炭素繊維を破断する必要がある。通常は黒鉛化処理を効率的に行うために、黒鉛化処理の前に破断を行って嵩高性を下げてから黒鉛化処理が行われている。

【0031】この発明者らは破断処理を、黒鉛化前に行うのと黒鉛化後に行うのとで得られる成形体や複合体に大きな相違があることを見いだした。

【0032】何故にそのような大きな相違があるのかは不明であるが、破断を高衝撃力で行う場合、黒鉛化処理前に気相成長炭素繊維を破断したときには、得られる黒鉛化気相成長炭素繊維のESRの $g=2.015$ でのスピン密度が高く、黒鉛化処理前に実質的な破断を行わずに、黒鉛化後に高衝撃力で破断を行うときには、高衝撃力による破断処理時間と共にスピン密度が低下し、得られる成形体や複合体の物性が改善されることを見いだした。なお、 $g=2.015$ は酸素ラジカルに相当する。

【0033】上記の知見から、この発明の方法では、この黒鉛化処理気相成長炭素繊維に高衝撃力を付加してこれを破断するのである。

【0034】一般に、微細なものを更に小さくするにはボールミルやローラーミルのように押し砕く方法が採用されるが、ボールミルやローラーミルでは繊維形状をどめない部分が生じ、繊維の長さを所望の値に制御するのが困難であり、また、要処理時間も長くなる。この発明の方法では、黒鉛化処理気相成長炭素繊維を、単独で高衝撃力処理をすることが好ましく、この方法によって、黒鉛化処理気相成長炭素繊維をこの発明で規定する平均長さに、任意に、数分の短い処理時間で調節することができる。

【0035】高衝撃処理の一例として、具体的には例えば図1に示すように、気流の通路である自己循環回路1、衝撃羽根2を有する容器3を備える、高衝撃力処理装置に、前記黒鉛化処理気相成長炭素繊維を入れて回転させ、高衝撃力を与えることを内容とする処理を挙げることができる。

【0036】このような高衝撃処理において、最終的に得ようとする黒鉛化気相成長炭素繊維の長さの調節は、主に衝撃力を変化させることにより可能である。衝撃力を与える方法としては回転ではなく、一方向あるいは往復で羽根、壁に打ちつけることも可能であるが、回転が最も容易である。衝撃による繊維の切断は繊維が羽根に当たったときと繊維が壁に打ちつけられたときとの双方で起こる。

【0037】衝撃を与える条件としては、その高衝撃力処理装置の種類などによって種々様々であるが、要するに、高衝撃処理の結果、得られる黒鉛化気相成長炭素繊維の電子スピン共鳴吸収法により測定したスピン密度が $8 \times 10^{18}$  spins/g 以下になるように決定されるのが良い。

【0038】衝撃を与える羽根の速度(あるいは繊維が壁に打ちつけられる速度)としては、繊維径や所望するアスペクト比に応じて適宜に選択されるのであるが、好ましくは40m/sec以上、更に好ましくは60m/secが良い。高速である程切断効果は大きい、速度が100m/sec以上になると、安全対策上周辺に防護装置等を設けるなど、装置が大型化し、使用しにくくなったり、経済的な問題を生じることがある。また、処理時間も5分以内が良く、あまり長時間の処理は経済的観点から好ましくない。尚、回転により衝撃を与える場合の速度は、回転羽根の場合、最も外側の部分の速度により示した。回転羽根の場合、最も外側における速度が最大であり効果的であるからである。

【0039】以上のように黒鉛化処理気相成長炭素繊維を高衝撃破断処理をすると、得られる黒鉛化気相成長炭素繊維の端面は、破断面を呈し、電子スピン共鳴吸収法により測定したスピン密度が $8 \times 10^{18}$  spins/g 以下になる。

【0040】繊維の端面が破断面であるか否かは、たとえば電子顕微鏡等で観察することにより容易に確認することができる。電子顕微鏡で観察すると、高衝撃処理により得られる黒鉛化気相成長炭素繊維の端面は、高衝撃処理以前に観察されたような丸みのある端部が消失し、繊維の軸に対して鋭角、直角あるいは鈍角をなす端面が生じている。

【0041】また、黒鉛化処理後に前記高衝撃破断処理をすると前記スピン密度の減少によって示されるところの酸素ラジカルが減少する理由は明らかではない。しかし、ラジカル量が多いと、ラジカルは繊維破断面に局在すると思われるので、この黒鉛化気相成長炭素繊維をリチウム二次電池に使用すると、繊維破断面で溶媒等と反応を起こし、その生成物がリチウムイオンの繊維内炭素格子内と電解液との間を往復することを妨害する可能性は十分に考えられる。

【0042】この発明の効果が得られる原因は不明であるが、次のような推定もある。

【0043】切断した後に黒鉛化処理を行なうと、切断により生じた端面の炭素原子は、黒鉛化処理により再結合してしまうか、切断時に生じた親和性のある官能基が黒鉛化により消失するため複合材料とした時や、結着材との結合に有効に働かなくなってしまう。

【0044】一方、黒鉛化処理後に切断した場合、その端面に生じた酸素ラジカルがマトリックスや結着材または自分たち同士の結合に有効に働く酸素含有官能基になるので、マトリックスや結着材との濡れ性を高めることが可能となる。

#### 【0045】一成形体および複合体ー

この発明の成形体は、実質的に前述黒鉛化気相成長炭素繊維のみからなる。もっともこの発明の目的を阻害しない範囲で黒鉛化気相成長炭素繊維同士を結合する結着剤を使用しても良い。その場合、成形体中の結着剤の量としては、通常、20重量%以下である。実質的にこの黒鉛化気相成長炭素のみからなる成形体は、例えば静水圧等方加圧成形法などにより成形加工をすることができる。

【0046】この成形体は、実質的に黒鉛化気相成長炭素繊維のみからなるので、全ての黒鉛化気相成長炭素繊維が他の繊維と接触し、その結果電気導電性、熱伝導性に優れ、また、実質的に繊維のみからなることによって触媒担体として優れ、また、リチウムと層間化合物を形成することを利用した電池の電極材料としても優れているという利点を有する。

【0047】この発明の複合体としては、例えば熱硬化性樹脂をマトリックスとしこのマトリックス中にこの黒鉛化気相成長炭素繊維を分散してなる複合材料を挙げることができる。また、この発明の複合体としては、黒鉛化気相成長炭素繊維とマトリックスとからなる成形体を挙げることができる。この複合体におけるマトリックスとしては、樹脂、金属、ゴム、接着剤組成物、塗料組成物などを挙げることができる。この発明の複合体中の黒鉛化気相成長炭素繊維の量としては、通常50重量%以上である。この複合体は、成形状態が良好で高充填が可能であるので、この複合体を塗料や接着剤などとした場合には、被膜強度の大きな、しかも電気導電性、熱伝導性に優れた被膜を形成することができる。またこの複合体が成形体であるときには、上記特性の他に加工面の仕上げが美麗になるという優れた加工特性が発揮される。したがって、この成形体および複合体は、高導電材料、熱伝導度の優れた材料、触媒の担体などとして使用することができる。

#### 【0048】

【実施例】以下にこの発明の実施例を示す。なお、この発明は以下の実施例に限定されるものではなく、この発明の要旨の範囲内において適宜に変更することができるのはいうまでもない。

【0049】（実施例1）平均直径が0.8 $\mu$ m、平均

長さが132 $\mu$ m、平均アスペクト比が165の気相成長炭素繊維をアルゴンガス雰囲気中で2800℃で30分間黒鉛化処理した。その後に、高速気流中で衝撃処理をするハイブリダイザー（NHS-1、（株）奈良機械製作所製）を用い、8,000rpm（周速100m/s）にて2分間高衝撃処理をした。処理後、走査型電子顕微鏡観察により、ランダムに選ばれた100本の繊維について測定したところ、得られた黒鉛化気相成長炭素繊維はその平均直径が0.8 $\mu$ mであり、平均長さが8.4 $\mu$ m、平均アスペクト比が10.5であった。これを、日本電子製電子スピン共鳴吸収装置JES-FE3XGに磁場掃引範囲325.4 $\pm$ 25mTで試験したところ、g値が2.015のところにスピン密度6.2 $\times 10^{18}$ spins/gの吸収が見られた。衝撃処理を40分継続すると、吸収は1.6 $\times 10^{18}$ spins/gにまで低下した。衝撃処理2分の黒鉛化気相成長炭素繊維を、フェノール樹脂とメタノールとの混合溶液に、メタノール気化後の黒鉛化気相成長炭素繊維の割合がそれぞれ60、70、80wt%になるように混合した。その後、脱泡した後、ガラス板にコーティングし、80℃で10分間、150℃で10分間の条件で乾燥（メタノール気化）、硬化させた後、表面観察、表面抵抗を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0050】

【表1】

混合割合 (重量%)	表面抵抗 ( $\Omega$ )	成形状態
60	4.3	○
70	3.8	○
80	7.3	○

○：型を維持し、強度も強く、表面平滑

○：型を維持し、使用可能

【0051】（比較例1）平均直径が0.8 $\mu$ m、平均長さが132 $\mu$ m、平均アスペクト比が165の気相成長炭素繊維をハイブリダイザー（NHS-1、（株）奈良機械製作所製）を用い、8,000rpmにて2分間高衝撃処理した後、アルゴンガス雰囲気中で2,800

℃で30分間黒鉛化処理した。得られた黒鉛化気相成長炭素繊維のアスペクト比は12であった。これを実施例1と同様にして電子スピン共鳴吸収を調べたところ、g値が2.015のところにスピン密度 $9.3 \times 10^{18} \text{sp ins/g}$ の吸収が見られた。衝撃処理を40分まで継続し\*

\*たがスピン密度に大きな変化が認められなかった。その後、実施例1と同様にして得られた結果を表2に示す。

【0052】

【表2】

混合割合 (重量%)	表面抵抗 ( $\Omega$ )	成形状態
60	11.2	○
70	17.2	△
80	測定不能*1)	×

○：型を維持し、使用可能

△：型を維持するが操作により表面崩れを生じる

×：型にならない。接触により崩れる。

【0053】（実施例2）平均直径が $1.3 \mu\text{m}$ 、平均長さが $110 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比が84.6の気相成長炭素繊維をアルゴンガス中で2,500℃で20分間黒鉛化処理した。その後、高速気流中衝撃処理装置を用い、7,200rpm（周速90m/s）にて2分間高衝撃処理をした。

【0054】高衝撃処理後に、走査型電子顕微鏡観察により、ランダムに選ばれた100本の繊維について測定したところ、得られた黒鉛化気相成長炭素繊維はその平均直径が $1.3 \mu\text{m}$ であり、平均長さが $20 \mu\text{m}$ 、平均

アスペクト比が15.4、スピン密度 $5.9 \times 10^{18} \text{sp ins/g}$ であった。その後、結着材の割合が0.5、10wt%となるように混合し、得られた混合物を内径25mm、長さ60mmのゴム型に詰めBIP（日機装（株）製）を用いて圧力7,000kg/cm<sup>2</sup>にて加圧形成した。形成品を取り出し形成品の見かけ密度、形成状況を観察した結果を表3に示す。

【0055】

【表3】

結着材割合 (重量%)	見掛け密度	成形状態
0	1.54	○
5	1.79	◎
10	1.84	◎

◎：型を維持し、強度も強く、表面平滑

○：型を維持し、使用可能

【0056】（比較例2）高速気流中衝撃処理した後、  
黒鉛化処理したことを除き、実施例2と同様に行な  
った結果を表4に示す。このとき得られた黒鉛化気相成  
長炭素繊維のアスペクト比は17、スピンドット密度 $9.1 \times 10^{18}$ spins/gであった。  
【0057】  
【表4】

結着材割合 (重量%)	見掛け密度	成形状態
0	1.16	△
5	1.22	△
10	1.45	○

○：型を維持し、使用可能

△：型を維持するが操作により表面崩れを生じる

【0058】（比較例3）高速気流中衝撃処理装置を用  
い、2000rpm（周速25m/s）にて2分間処理  
し、得られた黒鉛化気相成長炭素繊維の平均アスペクト  
比が53、スピンドット密度 $9.3 \times 10^{18}$ spins/gであるこ

とを除き実施例2と同様に行なった。結果を表5に示  
す。

【0059】

【表5】



結着材割合 (重量%)	見掛け密度	成形状態
0	--	×
5	--	×
10	1.26	△

△：型を維持するが操作により表面崩れを生じる

×：型にならない。接触により崩れる。

【0060】（実施例3）流動法により得られた気相成長炭素繊維（直径 $2.3\mu\text{m}$ 、長さ $200\mu\text{m}$ 以上）をアルゴンガス中で $2,800^\circ\text{C}$ で加熱して黒鉛化した。この黒鉛化気相成長炭素繊維をハイブリダイザーに装填し、このハイブリダイザーを $8,000\text{rpm}$ の回転数で3分間高速回転させた。その結果、直径 $2.2\mu\text{m}$ 、長さ $14.6\mu\text{m}$ 、 $g$ 値が $2.015$ でのスピン密度が $3.7 \times 10^{18}\text{spins/g}$ である黒鉛化気相成長炭素繊維を得た。

【0061】一方、ポリビニリデンフルオライド $0.05\text{g}$ を正確に計り取り瑪瑙の乳鉢に入れ、それに1-メチル-2-ピロリドン $0.5\text{cc}$ を加えて完全に溶解した。

【0062】この溶液に前記黒鉛化気相成長炭素繊維 $0.95\text{g}$ を加え十分に混合してペーストを得た。

【0063】十分にアセトンで洗浄した $10 \times 10\text{mm}$ のニッケルメッシュ上に、前記ペーストを $10 \times 10\text{mm}$ の広さに塗布し、 $100^\circ\text{C}$ で23時間かけて真空乾燥した。

【0064】このようにして得られた電極を、酸素と水分とを十分に除去したアルゴンガス雰囲気グローブボックス内でルギン管を使用して3電極セルを組み立てた。対極と参照電極として $10 \times 40 \times 2\text{mm}$ の金属リ

チウムを、電解液として、濃度1モル/リットルとなるように $\text{LiClO}_4$ をエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの1対1混合溶媒に、溶解して得られる溶液を、それぞれ使用した。

【0065】各極を充放電装置に接続し、電圧が一定になるまで放置し、その後に作用電極と参照電極との電位差が $0 \sim 2.5\text{V}$ となる範囲で充放電を繰り返した。繰り返し3回までの結果を表6に示した。

【0066】（比較例4）流動法により得られた気相成長炭素繊維（直径 $2.3\mu\text{m}$ 、長さ $200\mu\text{m}$ 以上）をハイブリダイザーに装填し、このハイブリダイザーを $8,000\text{rpm}$ の回転数で3分間高速回転し、得られた破断気相成長炭素繊維をアルゴンガス中で $2,800^\circ\text{C}$ で加熱して黒鉛化することにより、直径 $2.2\mu\text{m}$ 、長さ $18.3\mu\text{m}$ 、 $g$ 値が $2.015$ でのスピン密度が $9.3 \times 10^{18}\text{spins/g}$ である黒鉛化気相成長炭素繊維を得た。

【0067】得られた黒鉛化気相成長炭素繊維を用いて前記実施例3と同様にして3電極セルを組み立て、前記実施例3と同様にして充放電を繰り返した。その結果を表6に示した。

【0068】

【表6】

	サイクル数	充電量 mA・Hr./g	放電量 mA・Hr./g	クーロン効率 %
実施例 3	1	460	385	84
	2	398	375	94
	3	390	370	95
比較例	1	362	235	65
	2	311	227	73
	3	271	220	81

## 【0069】

【発明の効果】この発明の黒鉛化気相成長炭素繊維は、プラスチック、ゴム、金属、セラミックス、塗料、接着剤などに高い充填密度で複合した複合材料やわずかな結着剤を使用した実質的に黒鉛化気相成長炭素繊維単独よりなる複合成形体などの複合体の製造に好適である。

【0070】この発明の方法によると、気相成長炭素繊維の黒鉛化処理をした後に高破断処理をしているので、酸素ラジカルの少ない破断面を有する黒鉛化気相成長炭素繊維を製造することができる。

【0071】この発明の成形体は、実質的に黒鉛化気相成長炭素繊維のみからなるので、すべての黒鉛化気相成長炭素繊維が他の繊維と接触し、その結果、電気導電性、熱伝導性に優れ、また、触媒担体としても優れている。この発明の成形体は、リチウムと層間化合物を形成することを利用した電池の電極材料としても優れている。

【0072】この発明の複合体は、成形状態が良好で高

充填が可能であるので、この複合体を塗料や接着剤などとした場合には、被膜強度の大きな、しかも電気導電性、熱伝導性に優れた被膜を形成することができる。またこの複合体が成形体であるときには、上記特性の他に加工面の仕上げが美麗になるという優れた加工特性が発揮される。

【0073】したがって、この発明の成形体および複合体は、高導電材料、熱伝導度の優れた材料、触媒の担体などとして使用することができる。

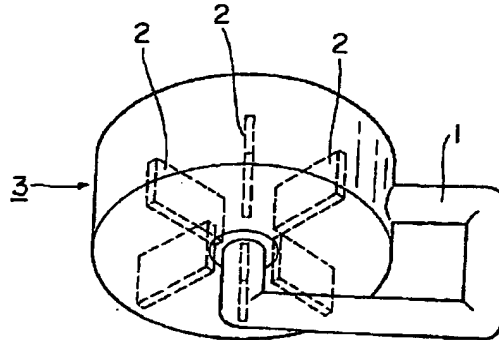
## 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の方法において好適に使用することのできる高衝撃処理装置の構成の一例を示す説明図である。

## 【符号の説明】

- 1 気流の通路である自己循環回路
- 2 衝撃羽根
- 3 容器

【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年10月6日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均直径が $5\mu\text{m}$ 以下であり、平均長さが $90\mu\text{m}$ 以下であり、平均アスペクト比が $1\sim 18$ であり、電子スピン共鳴吸収法により測定したスピン密度が $8\times 10^{18}\text{spins/g}$ 以下であることを特徴とする黒鉛化気相成長炭素繊維。

【請求項2】 実質的に破断されていない気相成長炭素繊維を、 $2,000^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱して黒鉛化処理をした後に、得られた黒鉛化処理気相成長炭素繊維を、電子スピン共鳴吸収法により測定したスピン密度が $8\times 10^{18}\text{spins/g}$ 以下になるまで、高衝撃力で破断することを特徴とする前記請求項1に記載の黒鉛化気相成長炭素繊維の製造方法。

【請求項3】 実質的に前記請求項1に記載の黒鉛化気相成長炭素繊維のみからなることを特徴とする成形体。

【請求項4】 前記請求項1に記載の黒鉛化気相成長炭素繊維とマトリックスとを含有することを特徴とする複合体。

【請求項5】 黒鉛化気相成長炭素繊維は、その平均直径が $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ である前記請求項3に記載の成形体。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】

【前記課題を解決するための手段】前記課題を解決するための請求項1に記載の発明は、平均直径が $5\mu\text{m}$ 以下であり、平均長さが $90\mu\text{m}$ 以下であり、平均アスペクト比が $1\sim 18$ であり、電子スピン共鳴吸収法により測定したスピン密度が $8\times 10^{18}\text{spins/g}$ 以下であることを特徴とする黒鉛化気相成長炭素繊維であり、請求項2に記載の発明は、実質的に破断されていない気相成長炭素繊維を、 $2,000^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱して黒鉛化処理をした後に、得られた黒鉛化処理気相成長炭素繊維を、電子スピン共鳴吸収法により測定したスピン密度が $8\times 10^{18}\text{spins/g}$ 以下になるまで、高衝撃力で破断することを特徴とする前記請求項1に記載の黒鉛化気相成長炭素繊維の製造方法であり、請求項3に記載の発明は、実質的に前記請求項1に記載の黒鉛化気相成長炭素繊維のみからなることを特徴とする成形体であり、請求項4に記載の発明は、前記請求項1に記載の黒鉛化気相成長炭素繊維とマトリックスとを含有することを特徴とする複合体であり、請求項5に記載の発明は、黒鉛化気相成長炭素繊維は、その平均直径が $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ である前記請求項3に記載の成形体である。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】—黒鉛化気相成長炭素繊維—

この発明の黒鉛化気相成長炭素繊維は、その平均直径が $5\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.1\sim 3\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $0.3\sim 2\mu\text{m}$ であり、また、特定の用途に利用するときにはその平均直径は $1.5\sim 3.0\mu\text{m}$ であり、その平均長さが $90\mu\text{m}$ 以下であり、平均アスペクト比が $1\sim 18$ であり、好ましくは $2\sim 16$ 、さらに好ましくは $5\sim 15$ である。

【手続補正4】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0015  
【補正方法】変更  
【補正内容】  
【0015】特に、黒鉛化気相成長炭素繊維の平均直径が1.5～3.0 $\mu$ mであると、この黒鉛化気相成長炭素繊維を用いてリチウム二次電池を形成した場合、繰り返しの充放電による性能の低下が著しく小さくなる。  
【手続補正5】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0018  
【補正方法】変更  
【補正内容】  
【0018】この発明の黒鉛化気相成長炭素繊維は、電子スピン共鳴吸収法により測定したスピン密度が $8 \times 10^{18}$ spins/g 以下、好ましくは $7 \times 10^{18}$ spins/g 以下である。  
【手続補正6】  
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039  
【補正方法】変更  
【補正内容】  
【0039】以上のように黒鉛化処理気相成長炭素繊維を高衝撃破断処理をすると、得られる黒鉛化気相成長炭素繊維は、電子スピン共鳴吸収法により測定したスピン密度が $8 \times 10^{18}$ spins/g 以下になる。  
【手続補正7】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0040  
【補正方法】削除  
【手続補正8】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0063  
【補正方法】変更  
【補正内容】  
【0063】十分にアセトンで洗浄した10×40mmのニッケルメッシュにおける先端領域である10×10mmの部分に、前記ペーストを10×10mmの広さに塗布し、100℃で23時間かけて真空乾燥した。